

(2^e série.) ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY (N^o 14.)

ÉTUDE
SUR LES
CARBONATES NEUTRES
DE MAGNÉSIE

THÈSE
PRÉSENTÉE
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY
Et soutenue publiquement le 24 novembre 1885
Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe

PAR
M. R. ENGEL
DOCTEUR EN MÉDECINE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

NANCY
IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}

11, RUE JEAN-LAMOUR, 11

1885

(2^e série.) ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY (N^o 14.)

ÉTUDE
SUR LES
CARBONATES NEUTRES
DE MAGNÉSIE

THÈSE
PRÉSENTÉE
A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

Et soutenue publiquement le 24 novembre 1885

Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe

PAR
M. R. ENGEL

DOCTEUR EN MÉDECINE
DOCTEUR ÈS SCIENCES

NANCY
IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}

11, RUE JEAN-LAMOUR, 11

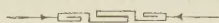
1885



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547413_0065

SUR LES CARBONATES NEUTRES DE MAGNÉSIE



Au cours de l'étude que j'ai faite de la combinaison du carbonate de magnésie avec le bicarbonate de potasse, j'ai dû m'occuper, à diverses reprises, des carbonates de magnésie qui ont été décrits par les auteurs et dont les propriétés n'expliquaient pas les faits en présence desquels je me trouvais.

J'ai pu ainsi compléter sur certains points l'histoire des carbonates de magnésie; j'ai constaté l'existence d'un carbonate neutre et anhydre dont les propriétés diffèrent de celles du carbonate neutre connu et celle d'un carbonate neutre à deux molécules d'eau qui se décompose en présence de l'eau en donnant l'hydrocarbonate de magnésie. J'ai pu préciser les conditions et le mode de formation de ce dernier corps; j'ai observé des différences très nettes de propriétés entre l'hydrocarbonate préparé à froid et celui qu'on obtient à chaud, etc.

Ce sont ces divers faits sur l'histoire des carbonates de magnésie que j'expose dans ce travail.

Un historique général des travaux faits m'eût entraîné trop loin. Il est, en effet, peu de corps sur lesquels on ait au-

tant écrit. Je me suis donc contenté de citer, au cours du travail, les auteurs qui ont étudié avant moi les points que je touche.

I. — CARBONATE DE MAGNÉSIE ANHYDRE.



A. — Il existe dans la nature, sous le nom de magnésite, un carbonate neutre de magnésie que l'on considère comme anhydre, quoiqu'il renferme de petites quantités d'eau. (Marchand et Schérer.)

Lorsqu'on chauffe ce carbonate préalablement réduit en poudre impalpable au-dessus de 100°, il perd la majeure partie de son eau. Mais, même après avoir été longtemps chauffé à 300°, il en retient encore des traces. Pendant sa dessiccation, le carbonate de magnésie naturel perd un peu d'acide carbonique, 0,0105 p. 100. (Id.)

Lorsqu'on le soumet à l'action de l'eau bouillante, il perd également des traces d'acide carbonique.

Les acides étendus ou concentrés n'attaquent pas sensiblement le carbonate de magnésie naturel à froid. Il faut chauffer pour que la décomposition devienne visible et rapide.

B. — Pendant longtemps on n'a pas pu préparer artificiellement le carbonate neutre de magnésie. On sait, en effet, qu'on ne peut obtenir la plupart des carbonates, du moins à l'état anhydre, par précipitation à l'aide d'un sel du métal et d'un carbonate alcalin. On obtient ainsi, en général, des carbonates basiques renfermant de l'eau qu'ils ne perdent pas complètement à 100°; quelquefois, on obtient des hydrates. Les seuls carbonates neutres qu'on puisse précipiter par double décomposition, à l'état anhydre, sont ceux de baryum, de strontium, de calcium, d'argent et le carbonate mercurieux. Encore ce dernier carbonate est-il fort instable.

Dans la nature, au contraire, on trouve d'autres carbonates neutres à l'état anhydre. Je citerai ceux de magnésie, de fer, de zinc, de manganèse, de cobalt. Comme le carbonate de magnésie, ils sont remarquables par leur indifférence vis-à-vis des acides.

Lorsqu'on les met en suspension dans l'eau à l'état de poudre fine, ils ne perdent pas d'acide carbonique par l'ébullition, ou des traces seulement.

Sénarmont, le premier, a obtenu artificiellement un carbonate neutre de magnésie : 1° en décomposant du sulfate de magnésie par du carbonate neutre de soude vers 160° ; 2° en dégagant lentement et à 150° environ l'excès d'acide d'une dissolution de carbonate de magnésie dans l'acide carbonique.

Le carbonate de magnésie préparé par ces deux procédés ressemble, par ses propriétés chimiques, au carbonate naturel. C'est un sable blanc, cristallin, à peine attaquable par les acides affaiblis, composé de rhomboèdres transparents, agissant sur la lumière polarisée et bien reconnaissables au microscope.

Henry Rose prétend avoir obtenu le même carbonate en évaporant à sec, au bain-marie, une solution de carbonate de magnésie dans l'acide carbonique. Mais dans ce cas, dit l'auteur, le carbonate neutre est accompagné d'hydrocarbonate. Nørgaard n'a pu obtenir ainsi de carbonate neutre. D'ailleurs, H. Rose n'a pas analysé le corps qu'il décrit comme cristallisant en rhomboèdres.

C. — Le carbonate de magnésie naturel, aussi bien que le carbonate artificiel préparé comme je viens de le dire, diffère considérablement par ses propriétés des carbonates de magnésie hydratés que l'on peut obtenir comme je l'indiquerai plus loin. Ces derniers ne peuvent être maintenus dans de l'eau à 70° sans se décomposer et se transformer en hydrocarbonate, tandis que le carbonate naturel ne perd que des traces d'acide carbonique à l'ébullition et seulement pendant

un temps limité. Il semble donc que ce n'est pas la masse du carbonate qui subisse ainsi une altération ; mais qu'il existe dans le carbonate naturel un peu d'impuretés (hydrocarbonate de magnésie ou carbonate hydraté ?) qui perd de l'acide carbonique. Cette interprétation du phénomène explique aussi que le carbonate de magnésie perd des traces d'acide carbonique, lorsqu'on le chauffe à sec et qu'il retient encore un peu d'eau, après avoir été chauffé à 300°.

H. Rose explique ces différences de propriétés par l'état physique différent des composés. Mais lorsque Sénarmont obtient un carbonate de magnésie au sein de l'eau à 150°, comment expliquer que la décomposition ne se fait pas, alors que les carbonates neutres hydratés se décomposent déjà à basse température ? Avant de se former en cristaux, le corps a dû se trouver à l'état de dissolution dans le liquide. Dans une des expériences de Sénarmont, on peut bien admettre que l'acide carbonique en excès a empêché la décomposition du carbonate de magnésie ; mais lorsque Sénarmont prépare le carbonate neutre en décomposant à 160° du sulfate de magnésie par du carbonate de soude, c'est-à-dire en l'absence de tout excès d'acide carbonique, cette explication ne peut plus suffire. Il est donc difficile d'admettre que les carbonates de magnésie hydratés sont des hydrates du carbonate de magnésie anhydre connu dans lesquels l'eau se trouve simplement à l'état d'eau de cristallisation.

En effet, lorsqu'on chauffe un des carbonates hydratés, à 3 ou à 5 molécules d'eau, on peut bien lui faire perdre une partie de son eau, sans qu'il cesse de rester carbonate neutre. Mais la dernière molécule d'eau ne s'élimine pas sans départ d'acide carbonique et lorsque toute l'eau a été chassée, il ne reste plus que de la magnésie caustique. Il n'est donc pas possible d'obtenir un carbonate anhydre en partant des carbonates hydratés.

J'ai pourtant obtenu un carbonate de magnésie tout à fait

différent du carbonate de Sénarmont et qui se rattache par ses propriétés aux carbonates hydratés, en combinant préalablement le carbonate de magnésie à trois molécules d'eau de cristallisation avec du bicarbonate de potasse. Le carbonate de magnésie, au fur et à mesure qu'il entre en solution, se combine avec le bicarbonate de potasse et donne un sel double : CO^3Mg , $\text{CO}^3\text{HK} + 4\text{H}^2\text{O}$, dans lequel il y a encore de l'eau ; mais cette eau est exclusivement à l'état d'eau de cristallisation et est éliminée sous l'influence de la chaleur, sans qu'il y ait simultanément départ de l'acide carbonique du carbonate de magnésie.

La décomposition de ce sel double avait déjà été étudiée. H. Sainte-Claire Deville indique qu'en le chauffant fortement, il fond en donnant une combinaison de carbonate neutre de magnésie avec le carbonate neutre de potasse. On savait également que, sous l'influence de l'eau bouillante, le sel double donne du carbonate de potasse et de l'hydrocarbonate de magnésie.

L'action de la chaleur sur le sel sec, dans d'autres conditions, n'a pas été examinée. En l'étudiant, j'ai observé que le sel double perd son eau de cristallisation à 100-110° ; en même temps, le bicarbonate de potasse perd de son acide carbonique. Si l'on pousse la température jusque vers 200°, cette perte d'acide carbonique du bicarbonate de potasse est rapide et il reste finalement un mélange de carbonate neutre de potasse et de carbonate neutre et anhydre de magnésie qu'on peut séparer par l'eau.

Pour décomposer le sel double comme je viens de le dire, il faut avoir soin d'empêcher la vapeur d'eau qui se dégage de rester au contact du sel double, comme cela arriverait si on le chauffait en grande masse ou dans un creuset fermé par un couvercle. Dans ces conditions, en effet, le carbonate de potasse, au fur et à mesure qu'il se forme (et peut-être aussi le carbonate neutre de magnésie), fixe de l'eau et une

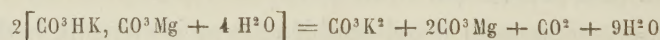
combinaison des deux carbonates neutres prend naissance. A l'examen microscopique de la masse, on voit que les cristaux de sel double ont gardé leur forme cristalline; mais ils ne sont plus transparents et, par suite, paraissent noirs. L'eau décompose cette combinaison des deux carbonates; mais la décomposition est lente et limitée, si bien que, sous l'influence d'une quantité d'eau suffisante, le carbonate de magnésie se dégage lentement de la combinaison et à l'état de carbonate trihydraté. Au contact de l'eau, la masse dégage peu de chaleur à la fois.

Lorsqu'au contraire, on fait la décomposition dans une capsule ouverte et à l'air libre ou dans une étuve traversée par un courant d'air, les cristaux de sel double, après leur décomposition, ont gardé leur forme et leur transparence.

La perte de poids paraît répondre à la perte des 4 molécules d'eau de cristallisation et de la demi-molécule d'acide carbonique correspondant au bicarbonate de potasse, comme l'indiquent les analyses suivantes :

	Poids du sel double.	Perte		
		de poids.	p. 100.	théorique p. 100 $4\text{H}^2\text{O} + \frac{1}{2}\text{CO}^2$.
I.	1,235	0,452	36,59	36,72
II.	2,149	0,7867	36,60	»
III.	5,339	1,212	36,19	»

Mais la décomposition avec perte totale de l'eau et de l'acide carbonique du bicarbonate de potasse, ayant lieu suivant la formule :



la perte théorique devrait être de 4,5 molécules d'eau et de 0,5 molécule d'acide carbonique, par molécule de sel double décomposé. Il paraît donc rester à peu près une molécule d'eau pour une molécule de carbonate de potasse et deux molécules de carbonate de magnésie; ce qui ne correspond à aucune formule définie.

L'excès de poids trouvé après la calcination provient plutôt des causes suivantes :

1° De l'humidité fixée pendant la pesée par le carbonate de potasse, divisé dans une masse poreuse et par suite particulièrement apte à fixer de l'humidité ;

2° D'un reste de bicarbonate de potasse qui subsiste dans la masse. On sait, en effet, que le bicarbonate de potasse ne perd pas complètement la moitié de son acide carbonique lorsqu'on le chauffe à sec, ou du moins que la transformation totale du bicarbonate en carbonate neutre ne se fait que sous l'influence d'une température assez élevée (175° à 200°) et après un temps assez long.

Lorsqu'on fait la décomposition dans un tube traversé par un courant d'air sec et qu'on puisse fermer pour la pesée, on approche de 38.5 p. 100 de perte. Si j'ai cité les chiffres précédents, c'est parce que ce sont les pertes que l'on trouve couramment en opérant dans un creuset de platine, comme on le fait ordinairement pour déterminer la perte d'eau de cristallisation d'une substance.

3° Enfin, je ne puis passer sous silence une dernière cause, la plus importante peut-être, qui fait que le poids de la masse après calcination est notablement plus fort qu'il ne devrait l'être théoriquement. Le sel double étant décomposable par l'eau, ne peut être lavé et, par suite, n'est jamais chimiquement pur, surtout lorsqu'on l'obtient en cristaux microscopiques. Il est toujours souillé ou par les eaux mères au sein desquelles il a pris naissance, ou bien par les eaux chargées des produits de sa décomposition si on l'a mis en suspension dans l'eau. Ces eaux mères, pendant la dessiccation du sel double, abandonnent un mélange en proportions variables de bicarbonate de potasse et de carbonate de magnésie trihydraté. Or, le bicarbonate de potasse, en se transformant intégralement en carbonate neutre, ne perd que 31 p. 100 de son poids et le carbonate de magnésie à 3 mo-

lécules d'eau ne perd, au maximum, que 20 p. 100 à 150°-175°.

Il est donc évident qu'on ne peut obtenir la perte théorique et la différence de 1 à 2 p. 100 entre cette perte théorique et la perte trouvée, lorsqu'on se place dans de bonnes conditions tient à des causes d'erreur bien nettes, et qu'il est impossible d'éviter.

Je n'ai donc pas cherché par une étude plus minutieuse, étude qui est peut-être impossible, à préciser la part de chacune de ces causes dans l'excès de poids trouvé après dessiccation du composé. Comme, d'un autre côté, ainsi qu'on le verra plus loin, la quantité d'acide carbonique est suffisante pour saturer les bases (potasse et magnésie) à l'état de carbonates neutres, je suis en droit de conclure qu'après calcination, il reste du carbonate neutre de potasse et du carbonate neutre de magnésie anhydre à l'état de mélange.

Lorsqu'on met, en effet, cette masse au contact de l'eau, il y a un dégagement de chaleur considérable, comme lorsqu'on dissout du carbonate de potasse dans l'eau, et le liquide se charge rapidement de la majeure partie du carbonate de potasse. Les dernières traces de carbonate de potasse sont seules difficiles à enlever au carbonate de magnésie.

Le carbonate de magnésie anhydre, tel qu'il résulte de la décomposition du sel double par la chaleur, diffère complètement, par ses propriétés, du carbonate de magnésie anhydre naturel et de celui qu'a obtenu Sénarmont.

En effet : 1° contrairement à ces derniers, il s'hydrate avec la plus grande facilité au contact de l'eau, en dégageant de la chaleur. En général, l'hydratation est complète au bout de 2 à 3 heures. Le produit qui résulte de l'hydratation est le carbonate de magnésie à 5 molécules d'eau si la température est basse (vers 0°), et le carbonate à 3 molécules d'eau si la température est plus élevée. Vers 18°, il se forme déjà exclusivement du carbonate trihydraté. Ces carbonates étant,

comme nous le verrons plus loin, bien cristallisés et, par suite, bien définis, il résulte de cette transformation totale du carbonate anhydre en carbonates hydratés que, pendant la calcination, la magnésie a gardé tout son acide carbonique, ce qui n'a pas lieu, comme je l'ai déjà dit, lorsqu'on soumet les carbonates hydratés à l'action de la chaleur. La facilité avec laquelle le carbonate anhydre s'hydrate est si grande, qu'il est impossible de le laver et de le sécher sans qu'il fixe une certaine quantité d'eau. En s'hydratant, il augmente considérablement de volume. Ainsi, si l'on ajoute à ce carbonate, préalablement débarrassé par des lavages du carbonate de potasse qui le souille, assez d'eau pour faire une bouillie encore fluide analogue à celle que l'on fait avec le plâtre à mouler, le tout se prend en masse après l'hydratation et l'on peut renverser le vase dans lequel s'est faite l'expérience.

2° Tandis que le carbonate de magnésie naturel et le carbonate de Sénarmont sont à peu près complètement insolubles dans l'eau, le nouveau carbonate de magnésie a un coefficient de solubilité relativement élevé et qui dépasse celui de tous les autres carbonates de magnésie.

Pour déterminer sa solubilité, j'ai opéré comme suit :

On place du sel double fraîchement décomposé par la chaleur dans de l'eau ; on remue de temps en temps. Au bout de 5 minutes, on filtre et on recueille le liquide filtré dans un vase taré. Puis on perce le filtre, on fait tomber, à l'aide de peu d'eau, le solide dans un vase à précipité, on lave le filtre avec un peu d'eau. On agite le solide au contact de la nouvelle eau. Après 10 minutes, on filtre de nouveau. On opère sur le solide comme la première fois et ainsi de suite 8 ou 10 fois en laissant, chaque fois, le précipité au contact de l'eau pendant des temps variables. On détermine le poids des divers liquides filtrés, puis on y dose la somme des carbonates en solution par de l'acide sulfurique titré et

ultérieurement, la magnésie à l'état de pyrophosphate de magnésie. On a ainsi tous les éléments pour calculer l'eau d'une part, le carbonate de potasse et le carbonate de magnésie d'autre part. J'ai refait bien des fois des déterminations semblables. Les résultats obtenus ont toujours été les mêmes. Je ne citerai qu'une seule de ces séries d'expériences faites sur un poids de sel double égal à 3^r,266 avant calcination et j'en tirerai les conclusions.

Détermination.	1 Poids du liquide analysé.	2 Acide titré total.	3 MgO dosé à l'état de pyrophosphate.	4 5 Acide sulfurique titré correspondant à		6 Carbonate de magnésie dissous dans 100 eau.
				CO ³ Mg.	CO ³ K ² .	
1	11,442	8 ^{cc} ,6	0,097	1,775	6,825	0,651
2	16,710	4,7	0,0285	1,425	3,275	0,357
3	17,047	2,3	0,0223	1,1165	1,1835	0,273
4	6,533	0,625	0,00732	0,366	0,259	0,2352
5	15,744	0,95	0,045	0,8235	0,1265	0,2184
6	10,837	0,6	0,0109	0,549	0,051	0,2121
7	16,726	0,8	0,0154	0,77	0,03	0,1932
8	19,149	0,9	0,0180	0,9	0,00	0,1974

Comme on le voit par la colonne verticale 5, le carbonate de potasse se dissout abondamment au début. La séparation du carbonate de magnésie et du carbonate de potasse se fait comme celle des autres mélanges de substances peu solubles et de substances plus solubles.

La colonne 6 nous montre que le carbonate de potasse dissout une proportion assez considérable de carbonate de magnésie. C'est un fait qu'on peut vérifier directement. Puis le carbonate de potasse venant à diminuer, son influence sur la solubilité du carbonate de magnésie diminue. Dans les déterminations 5, 6, 7 et 8, il n'y a plus ou presque plus de carbonate de potasse, la quantité de carbonate de magnésie en solution tend à rester constante et oscille autour de 0,2 p. 100 environ.

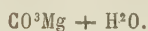
Un litre d'eau dissout donc environ 2 grammes de carbonate de magnésie anhydre, tandis qu'il ne dissout que 1 gramme environ des carbonates hydratés $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$,

$\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$ calculés à l'état anhydre, comme nous le verrons plus loin.

Si l'on continue plus longtemps à traiter le carbonate de magnésie par l'eau, on constate que la solubilité, après être restée à peu près la même pendant un certain temps, diminue de nouveau pour atteindre finalement la solubilité des carbonates hydratés à 3 et à 5 molécules d'eau. C'est qu'en effet, l'hydratation du carbonate anhydre se fait peu à peu et finit par être complète. La solubilité du carbonate de magnésie anhydre est donc difficile à déterminer avec précision; mais il me paraît résulter des faits qui précèdent qu'il est hors de doute que cette solubilité est plus grande que celle des carbonates hydratés et qu'elle est très approximativement deux fois plus grande.

3° Enfin, le carbonate de magnésie anhydre, préparé comme je l'ai indiqué, diffère encore du carbonate naturel et de celui de Sénarmont par la propriété qu'il a de se décomposer au sein de l'eau et sous l'influence de la chaleur, comme les carbonates hydratés. De l'acide carbonique se dégage, il reste de l'hydrocarbonate de magnésie.

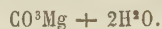
II. — CARBONATE A UNE MOLÉCULE D'EAU.



Nørgaard, dans un mémoire où se trouvent beaucoup d'observations intéressantes, indique qu'en chauffant une solution de bicarbonate de magnésie de manière à ne pas déterminer le départ d'acide carbonique, il se forme un carbonate de magnésie $\text{CO}^3\text{Mg} + \text{H}^2\text{O}$. Je n'ai pas contrôlé le fait. Pourtant il mérite de l'être, car toutes les analyses de Nørgaard ont été faites par simple calcination et détermination de la perte de poids qui en résulte. L'auteur n'a fait aucun dosage d'acide carbonique. Ses conclusions sont donc peu fondées, et le corps qu'il a analysé peut être tout aussi bien

un hydrocarbonate qu'un carbonate neutre; car après l'avoir recueilli, Nørgaard l'a lavé et a pu ainsi le décomposer.

III. — CARBONATE A DEUX MOLÉCULES D'EAU.



Tous les ouvrages indiquent, d'après les expériences de Berzelius et de H. Rose, que l'on obtient de l'hydrocarbonate de magnésie en précipitant un sel soluble de magnésie par un carbonate alcalin. Cela est parfaitement exact lorsque la précipitation a lieu au sein de beaucoup d'eau, ou bien lorsqu'après avoir recueilli sur un filtre le précipité formé, même en liqueurs concentrées, on le lave longtemps.

On a donné de ce fait deux interprétations.

A.— Berzelius admet que le carbonate de magnésie trihydraté $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$ se décompose en présence de l'eau en bicarbonate de magnésie soluble et en hydrocarbonate insoluble. Cette interprétation ne saurait être acceptée. En effet: 1° lorsqu'on met du carbonate de magnésie à 3 molécules d'eau en suspension dans des quantités d'eau froide successivement croissantes, on constate que ce corps se dissout simplement dans l'eau sans se décomposer et que le résidu reste du carbonate de magnésie CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$. Le carbonate de magnésie $\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$ se comporte de même en présence de l'eau. Il faut, pour que la décomposition indiquée par Berzelius ait lieu, que la température de l'eau soit élevée (65° - 70°). Au-dessous, la décomposition est très lente. A froid (0° - 15°), elle paraît absolument nulle. Cette explication ne permet donc pas de comprendre la formation de l'hydrocarbonate de magnésie, du moins à froid; 2° de plus, si la précipitation est faite dans peu d'eau, on devrait obtenir le carbonate trihydraté, car le bicarbonate de magnésie étant peu soluble, une partie très faible du carbonate neutre pourrait seule subir la décomposition, la masse restant carbonate trihydraté. Or cela n'a pas

lieu. L'expérience journalière montre qu'on obtient, en précipitant les sels de magnésie par des carbonates alcalins, dans toutes les conditions, un précipité amorphe; 3° et ce précipité se comporte tout autrement que le carbonate trihydraté lorsqu'on le lave. Tandis que le premier de ces corps se lave facilement sans changer de composition (Fritsche l'a même lavé à l'eau bouillante), le carbonate amorphe se dissout dans l'eau ou se décompose sous son influence. Pendant le lavage, des quantités considérables de magnésie passent, en effet, dans les eaux de lavage et souvent presque toute la masse qui se trouvait sur le filtre a disparu avant qu'on ait pu la débarrasser des impuretés qui la souillaient.

B. — Joulin a donné une autre explication. Par analogie avec ce qui se passe pour les carbonates de manganèse et d'argent, Joulin admet la décomposition du carbonate de magnésie sous l'influence des carbonates alcalins neutres, en bicarbonates alcalins et magnésie caustique. On ne saurait davantage se contenter de cette interprétation. En effet : 1° l'hydrocarbonate de magnésie ne se comporte pas comme un mélange d'oxyde et de carbonate de magnésie. Nous en verrons plus loin une preuve dans l'action de l'eau chargée d'acide carbonique sur l'hydrocarbonate de magnésie, sur le carbonate neutre, sur la magnésie et sur un mélange des deux dernières substances; 2° la quantité de carbonate alcalin qui reste en solution dans les liqueurs mères, lorsqu'on précipite un sel de magnésie par un carbonate alcalin, les deux sels étant en solutions concentrées, est insuffisante pour fixer l'acide carbonique correspondant à la formation d'hydrocarbonate de magnésie; 3° on devrait, en employant un excès suffisant de carbonate alcalin, arriver à la magnésie comme on arrive aux oxydes d'argent et de manganèse lorsqu'on traite des solutions de sels d'argent et de manganèse par les carbonates alcalins en excès, ce qui n'a pas lieu; 4° l'expérience directe démontre que le carbonate de ma-

gnésie $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$ ne se transforme pas en hydrocarbonate en présence des carbonates alcalins, à la température ordinaire. S'il est possible qu'il se forme dans ces conditions des traces de bicarbonate alcalin, la réaction serait pour le moins limitée, car H. Sainte-Claire Deville a montré que l'hydrocarbonate de magnésie s'empare de l'acide carbonique des bicarbonates et cela même à 60° ou 75° .

Nörgaard a indiqué que le corps qui se forme dans la précipitation des sels de magnésie par les carbonates alcalins est un carbonate neutre de magnésie à 2 molécules d'eau. Mais, comme je l'ai fait remarquer déjà, Nörgaard n'a pas dosé l'acide carbonique et la perte au feu, seule donnée sur laquelle il base sa conclusion, répond aussi bien à l'hydrocarbonate que H. Rose a obtenu dans les mêmes conditions qu'au carbonate $\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$.

En effet, Nörgaard a trouvé que le corps qu'il a analysé renferme 34.06 p. 100 de magnésie après avoir été séché à l'air. Or le calcul donne :

Pour les composés. . .	$\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$	$(\text{MgO})^2(\text{CO}^2)^2(\text{H}^2\text{O})^{12}$	$(\text{MgO})^2(\text{CO}^2)^2(\text{H}^2\text{O})^{11}$
En magnésie.	33,33 p. 100	33,78	34,84
Différence entre le chiffre théorique et le chiffre trouvé par Nörgaard. . .	— 0,73	— 0,28	+ 0,74

Le chiffre de Nörgaard ne permet donc aucune conclusion relative à la formule du corps qu'il a analysé.

D'ailleurs, comme cela ressortira de ce que je dirai plus loin, il est impossible que Nörgaard ait obtenu, après lavages, le carbonate neutre $\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$.

En résumé, il n'existe aucune donnée certaine sur la nature du composé qui se forme lorsqu'on traite à froid un sel de magnésie par les carbonates alcalins. Tout ce que l'on sait, c'est qu'après lavage du précipité, on a un hydrocarbonate.

Cet hydrocarbonate se forme-t-il immédiatement ou se produit-il par décomposition pendant les lavages? C'est ce que j'ai examiné.

L'observation montre tout d'abord que le précipité amorphe qu'on obtient en traitant un sel de magnésie par un carbonate alcalin en solutions concentrées, se transforme, au bout d'une ou deux heures, en carbonate neutre cristallisé à 3 ou 5 molécules d'eau suivant la température.

Le corps formé primitivement est donc un carbonate neutre ou bien un hydrocarbonate susceptible de s'emparer de l'excès d'acide carbonique des bicarbonates alcalins ou du bicarbonate de magnésie.

Mais l'expérience démontre que l'hydrocarbonate de magnésie des pharmacies, c'est-à-dire l'hydrocarbonate obtenu à l'ébullition, ne se transforme en carbonate neutre en présence des bicarbonates alcalins ou du bicarbonate de magnésie qu'avec une extrême lenteur.

Donc, ou bien les carbonates alcalins donnent dans les solutions des sels de magnésie un carbonate neutre, ou bien l'hydrocarbonate formé à froid diffère par ses propriétés de l'hydrocarbonate formé à chaud.

La transformation rapide du précipité obtenu par les carbonates alcalins dans les solutions des sels de magnésie, en carbonate neutre cristallisé, sa décomposition probable en présence de l'eau, ne permettent pas une analyse directe de ce composé, après lavages et dessiccation. J'ai déterminé la composition de ce précipité par voie indirecte, en décomposant du chlorure de magnésium par un carbonate alcalin, molécule à molécule, agitant pendant quelques instants, séparant les liquides du solide par expression et dosant :

1° Dans le liquide, la somme des alcalis à l'état de carbonates, l'acide carbonique et le chlore ;

2° Dans le solide humide, le chlore et la magnésie.

J'avais ainsi les éléments nécessaires pour calculer le poids d'eaux mères restant dans la partie solide et par suite le poids du carbonate sec, la magnésie et l'acide carbonique restant dans ce carbonate sec, et l'eau par différence.

J'ai trouvé ainsi que, en solution très concentrée, les carbonates alcalins donnent, dans les solutions des sels solubles de magnésie, un carbonate neutre de magnésie répondant à la formule $\text{CO}^3\text{Mg}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Voici le détail d'une analyse :

On précipite 11^{sr},413 d'une solution renfermant 3^{sr},067 de chlorure de magnésium par 26^{sr},991 d'une solution de carbonate de soude. Cette quantité de solution de soude renferme le carbonate de soude nécessaire pour que la réaction ait lieu molécule à molécule, soit 3^{sr},422.

Les solutions réagissantes renferment donc 6^{sr},489 de substances solides en solution et 31^{sr},915 d'eau.

Après la précipitation et quelques minutes d'agitation, on exprime la masse, qui ne céderait rien à la filtration, dans un linge. On filtre ensuite le liquide ainsi obtenu et on analyse le liquide filtré et le solide resté dans le linge.

Analyse du liquide filtré.

1° Dosage de l'acide carbonique (procédé Schlœsing) :

Eaux mères.	6,410	CO ² trouvé.	0,052	Quantité d'acide carbonique dans 10 cent. cubes d'eaux mères.	} 0,0811

2° Quantité de carbonates en solution (analyse par liqueurs titrées) :

Eaux mères.	10,288	Carbonate calculé en CO^3Mg .	} 0,1197	D'où carbonate de ma- gnésie en solution dans 10 cent. cubes du liquide	} 0,11635

3° Chlore en solution dans les eaux mères. (Analyse par liqueurs titrées.)

Les 10^{sr},288 d'eaux mères de l'analyse précédente sont étendus à 100. Pour 5 centimètres cubes de la nouvelle solution, il faut 7^{sr},15 d'azotate d'argent titré ; d'où l'on calcule que 1 centimètre cube d'azotate d'argent titré équivaut à 0^{sr},07194 d'eaux mères.

De cette première série d'analyses, on peut conclure tout de suite que le précipité formé n'est pas l'hydrocarbonate de magnésie même le plus riche en acide carbonique, comme $5\text{MgO},4\text{CO}^2 + \text{Aq}$ qui s'est formé. En effet, les $0^{\text{er}},416$ de carbonate de magnésie renferment $0^{\text{er}},06098$ d'acide carbonique, soit $0^{\text{er}},061$. L'excès d'acide carbonique contenu dans les eaux mères est donc seulement de $0^{\text{er}},081 - 0^{\text{er}},061$, soit $0^{\text{er}},020$ pour 10 cent. cubes. La totalité de l'acide carbonique des eaux mères est environ trois fois plus forte, puisqu'il y avait $31^{\text{er}},915$ d'eau, quantité dont il faut retrancher plus d'un gramme pour l'eau qui s'est fixée sur le carbonate de magnésie comme nous le verrons plus loin. Donc 60 à 65 milligrammes seulement d'acide carbonique se trouvent en excès. Or les $3^{\text{er}},067$ de chlorure de magnésium correspondent à $2^{\text{er}},712$ de carbonate de magnésie qui, en se transformant en hydrocarbonate $5\text{MgO},4\text{CO}^2$, devraient perdre $0^{\text{er}},2838$ d'acide carbonique, c'est-à-dire près de 5 fois plus qu'il n'y a d'acide carbonique en excès dans les eaux mères. Le composé formé nous apparaît donc comme un carbonate décomposable par l'eau et ayant subi une légère décomposition.

Analyse de la partie solide.

1° Dosage de la quantité de carbonates calculés en CO^3Mg (liq. tit.):

Poids de matière.	0,977	Carbonate de ma-	} 0,286
		gnésie trouvé.)	

2° Quantité d'eaux mères restant dans le solide:

Poids de matière.	0,977	Azotate d'argent	} 8 ^{cc} ,025	D'où eaux mères : 0,57739
		nécessaire.		

Cette quantité d'eaux mères, renfermant en solution $0^{\text{er}},0069$ de carbonate de magnésie à retrancher des $0^{\text{er}},286$ trouvés, il reste donc $0^{\text{er}},2791$ de carbonate de magnésie à l'état solide. La somme $0^{\text{er}},2791 + 0^{\text{er}},57739$ de carbonate et d'eaux mères = $0^{\text{er}},85649$ retranchée du poids de la ma-

tière analysée donne l'eau fixée chimiquement sur le carbonate de magnésie = 0^{gr},121. La théorie exigerait 0^{gr},119 pour $\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$.

Ainsi donc, le précipité est du carbonate de magnésie avec deux molécules d'eau, ayant subi une très légère altération.

Une autre preuve de la formation d'un carbonate neutre dans ces conditions est donnée par ce fait, que si l'on sépare le solide du liquide, on voit le corps amorphe se transformer presque totalement en carbonate de magnésie cristallisé, alors même qu'il n'est plus en contact avec le liquide au sein duquel il s'est formé.

Ce carbonate amorphe $\text{CO}^3\text{Mg}, 2\text{H}^2\text{O}$ est décomposable par l'eau. Si l'on fait, en effet, la précipitation d'un sel de magnésie par un carbonate alcalin en présence de quantités d'eau successivement croissantes, on constate par des analyses analogues à celles dont je donne le détail ci-dessus, que la quantité d'acide carbonique fixée sur le carbonate de magnésie précipité va en diminuant au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente¹.

De même, si l'on met le précipité amorphe, formé en liqueurs concentrées, en suspension dans beaucoup d'eau et qu'on filtre, le précipité obtenu ne se transforme plus en carbonate neutre cristallisé.

La formation de l'hydrocarbonate de magnésie est donc la conséquence de la décomposition par l'eau d'un carbonate particulier $\text{CO}^3\text{Mg}, 2\text{H}^2\text{O}$. Mais, comme cette décomposition est limitée, qu'elle augmente avec la quantité d'eau, nous devons nécessairement, par analogie avec les remarquables expériences de M. Berthelot, avoir affaire à un phénomène réversible, et pourtant nous avons vu que l'hydrocarbonate de magnésie des pharmacies ne reprend qu'avec une extrême

1. J'ai étudié cette décomposition limitée du carbonate de magnésie $\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$. Mais il serait trop long de donner les détails de cette étude sur la formation de l'hydrocarbonate de magnésie dans ce travail sur les carbonates neutres.

lenteur, au bicarbonate de magnésie, l'acide carbonique qu'il a perdu au moment de sa formation.

C'est qu'en effet l'hydrocarbonate de magnésie obtenu à froid, en présence de beaucoup d'eau, diffère de l'hydrocarbonate des pharmacies et par sa formule et par ses propriétés.

Plusieurs analyses de ce composé m'ont conduit à la formule $(\text{MgO})^5, (\text{CO}^2)^4, (\text{H}^2\text{O})^{11}$ qui s'explique par la formation de l'hydrocarbonate aux dépens du carbonate neutre CO^3Mg , $2\text{H}^2\text{O}$. Elle représente, en effet, cinq fois le carbonate de magnésie $\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$ avec substitution d'une molécule d'eau à une molécule d'acide carbonique, soit : $(\text{MgCO}^3)^4, \text{Mg}(\text{OH})^2, (\text{H}^2\text{O})^{10}$.

Analyses.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
MgO.	34,78	34,85	34,84
CO ²	30,23	30,19	30,66
H ² O.	34,99	34,96	34,49
(Par diff.)	100,00	100,00	99,99

H. Rose a assigné à l'hydrocarbonate obtenu à froid en précipitant un sel de magnésie par le carbonate de soude, la formule : $(\text{MgO})^5, (\text{CO}^2)^4, (\text{H}^2\text{O})^{12}$; mais l'examen des chiffres de l'analyse de ce savant nous fait voir qu'on peut en déduire aussi légitimement la formule $(\text{MgO})^5, (\text{CO}^2)^4, (\text{H}^2\text{O})^{11}$; leur discussion nous fera voir que c'est cette dernière formule qui est la plus probable.

Analyse de H. Rose.

	Trouvé.	Calculé pour 12H ² O.	Différence.	Calculé pour 11H ² O.	Différence.
MgO.	34,84	34,18	+ 0,66	34,84	0,00
CO ²	29,72	29,56	+ 0,16	30,66	— 0,94
H ² O.	35,44	36,26	— 0,82	34,49	+ 0,95

Comme on le voit, par ces chiffres, la formule $(\text{MgO})^5, (\text{CO}^2)^4, (\text{H}^2\text{O})^{11}$ est tout aussi admissible que celle que donne

H. Rose. (Le calcul est fait en prenant pour Mg le poids atomique actuel 24.) Elle est même plus probable que la formule $(\text{MgO})^5$, $(\text{CO}_2)^4$, $(\text{H}_2\text{O})^{12}$ si l'on observe :

1° Que le chiffre obtenu par calcination (chiffre qui doit être le plus précis) est rigoureusement celui qu'exige la formule $(\text{H}_2\text{O})^{11}$.

2° L'acide carbonique est un peu faible pour la formule $(\text{H}_2\text{O})^{11}$. Mais comme nous le verrons plus loin dans les analyses du carbonate de magnésie trihydraté, l'acide carbonique est également toujours faible dans ce carbonate neutre.

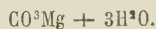
3° Du reste, il est plus admissible que dans l'analyse de H. Rose il y ait une légère différence en moins sur l'acide carbonique, car on conçoit difficilement une différence de près de 1 p. 100 en moins sur l'eau dans un corps aussi volumineux que le carbonate de magnésie et qui a été séché à l'air libre.

L'hydrocarbonate de magnésie obtenu à froid diffère également, par ses propriétés, de l'hydrocarbonate obtenu à chaud. Il se dissout notablement dans une solution de bicarbonate de magnésie et, si cette dernière est en excès, se transforme rapidement et totalement en carbonate neutre de magnésie.

Il paraît même, lorsqu'il est humide, fixer lentement l'acide carbonique de l'air pour se saturer.

Ces propriétés permettent de comprendre pourquoi la formation de l'hydrocarbonate de magnésie est limitée à basse température. Le bicarbonate de magnésie, qui se forme par la décomposition du carbonate neutre $\text{CO}_3\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$, tend donc à se recombinaison avec l'hydrocarbonate formé simultanément, d'où deux réactions inverses qui s'équilibrent à une température donnée.

IV. — CARBONATE A TROIS MOLÉCULES D'EAU.



Ce carbonate de magnésie est celui qu'on obtient le plus facilement et le plus fréquemment dans les laboratoires. Tous les autres carbonates de magnésie, en effet, à l'exception du carbonate anhydre naturel et du carbonate anhydre de Sénarmont, se transforment au sein de l'eau vers 20° en carbonate trihydraté.

Aussi l'obtient-on dans un grand nombre de circonstances. J'en citerai quelques-unes.

1° Lorsqu'on traite, molécule à molécule, un sel de magnésie en solution concentrée par un carbonate alcalin également en solution concentrée, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures. (Transformation du carbonate $\text{CO}^3\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$.)

2° Par l'action des bicarbonates alcalins sur les solutions concentrées des sels de magnésie.

3° Lorsqu'on abandonne le carbonate anhydre que j'ai décrit au contact de l'eau.

4° Lorsqu'on abandonne au-dessus de 16° au sein de l'eau le carbonate de magnésie $\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$.

5° En abandonnant à l'air une solution de carbonate de magnésie dans l'acide carbonique.

6° En traitant par l'acide carbonique de la magnésie calcinée en suspension dans l'eau. C'est là le procédé le plus commode et le plus rapide pour préparer de grandes quantités de carbonate de magnésie trihydraté.

Pour cela, on met la magnésie en suspension dans beaucoup d'eau (20 à 30 grammes de magnésie par litre d'eau), et l'on fait barboter dans l'eau un courant rapide d'acide carbonique. Si la quantité d'eau était trop faible, le carbonate de magnésie, qui est très volumineux, déterminerait, au fur et à mesure de sa formation, l'épaississement de la masse.

L'absorption de l'acide carbonique deviendrait alors presque nulle et l'opération serait arrêtée avant la transformation complète de la magnésie en carbonate. La rapidité du courant d'acide carbonique est nécessaire pour maintenir la magnésie en suspension, si l'on n'a pas à sa disposition un moyen d'agitation mécanique.

La transformation de la magnésie en carbonate trihydraté est assez rapide (1 heure au maximum si le courant d'acide carbonique est suffisant) et cela malgré le peu de solubilité de la magnésie dans l'eau. Mais j'ai observé que la solution de bicarbonate de magnésie dissout abondamment la magnésie, et ce fait explique la rapidité relative de la réaction.

7° Lorsqu'on traite une solution de bicarbonate de magnésie par de la magnésie caustique. Dans cette réaction se passe un fait curieux. Lorsqu'on ajoute à une solution de bicarbonate de magnésie de la magnésie en quantité telle que l'acide carbonique en excès du bicarbonate de magnésie suffise pour la transformer en carbonate neutre, le titre alcalimétrique du liquide s'élève considérablement pour ne s'abaisser qu'au bout d'un certain temps en même temps qu'il se précipite du carbonate neutre cristallisé en tables au-dessous de 16° ($\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$), en aiguilles ($\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$) vers 20°. Ainsi une solution de bicarbonate de magnésie dans laquelle l'acide carbonique n'est pas en excès, qui a été exposée à l'air pendant plusieurs jours, dissout de la magnésie. Pourtant la magnésie, enlevant de l'acide carbonique, devrait déterminer la précipitation du carbonate de magnésie en solution. Je ne puis expliquer ce fait qu'en admettant la formation momentanée du carbonate anhydre plus soluble dont j'ai parlé ou celle du carbonate à 2 molécules d'eau qui est peut-être plus soluble aussi, mais dont la solubilité ne peut être déterminée par suite de sa décomposition sous l'influence de l'eau. Voici le détail d'une expérience :

Dans la première colonne se trouve le temps après lequel

le titre du liquide a été déterminé; dans la seconde colonne se trouve le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique titré nécessaire pour arriver à la neutralisation de 10 centimètres cubes du liquide filtré; dans la troisième, la température.

I.	II.	III.
0 minutes.	3,9	13°5 Solution primitive.
5 (après l'addition de magnésie)	4,6	14°
10	4,7	14°3
15	4,5	14°5
20	3,8	14°75
25	3,2	15°
30	2,7	15°15
45	1,9	15°5
75	1,65	14°25

Le carbonate trihydraté est en belles aiguilles visibles au microscope. Lorsqu'on abandonne à l'air une solution de bicarbonate de magnésie, on l'obtient en cristaux souvent assez volumineux. A 100°, il ne perd que 16 à 17 p. 100 de son poids. On ne peut lui enlever la totalité de l'eau sans qu'il perde de l'acide carbonique. 1 litre d'eau à 15° dissout 0,970 de ce carbonate (calculé en carbonate anhydre).

J'ai souvent analysé ce corps; j'ai toujours trouvé l'acide carbonique un peu trop faible, alors même que le carbonate avait été préparé par évaporation d'une solution de carbonate de magnésie dans l'acide carbonique, c'est-à-dire en présence d'un excès d'acide carbonique.

Il n'y a pas là de vice d'analyse. Tous les chimistes qui ont analysé le carbonate de magnésie trihydraté sont arrivés à des résultats analogues. C'est une remarque qui n'a pas été faite et qui me paraît mériter l'attention.

J'emprunte, à titre d'exemple, à l'ouvrage de Kmelin-Kraut, les analyses suivantes :

	Cristaux.	Soubeyran.	Berzelius.	Jacquelin.	H. Rose.	Fayre.	Marignac.
MgO. . .	40 28,99	29,58	29,6	29,10	29,40	29,45	29,15
CO ² . . .	44 31,88	31,50	31,5	31,03	30,44	31,55	31,65
3H ² O . .	54 39,13	38,92	38,9	39,87	40,16	39,00	39,20
MgCO ³ , 3H ² O	138 100,00	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Les procédés d'obtention du corps et les procédés d'analyse ont varié; comme on le voit, toujours l'acide carbonique est faible.

J'ai étudié d'une façon toute spéciale la solubilité du carbonate de magnésie trihydraté dans l'eau chargée d'acide carbonique dans les différentes conditions de pression et de température. La solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau a été l'objet d'assez nombreuses recherches. Mais ces recherches ont abouti à des conclusions absolument différentes. Ainsi, par exemple, 1 litre d'eau saturée d'acide carbonique à 760 dissout 1^{er},31 de carbonate de magnésie d'après Merkel, 8^{er},39 d'après Beckurts, 23^{er},5 d'après Bineau ! Aux pressions supérieures, les divergences sont encore plus fortes.

J'ai déterminé, en commun avec M. Ville, la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau sous diverses pressions, en prenant comme matière première l'hydrocarbonate de magnésie. Nous avons trouvé les résultats suivants :

Expériences.	Pressions de CO ² en atmosphères.	Carbonate en solution pour 1 litre.
I	1	25 ^{er} ,79
II	2,1	33 11
III	3,2	37 30
IV	4,7	43 50
V	5,6	46 20
VI	6,2	48 50
VII	7,5	51 20
VIII	9	55 60

M. Schlöesing, en étudiant la dissolution des carbonates de chaux et de baryte en présence d'une atmosphère contenant de l'acide carbonique, a indiqué une relation intéressante entre la quantité du bicarbonate en solution et la tension du gaz carbonique. Cette relation, semblable à celle que MM. Gladstone et Tribe ont indiquée entre les poids des métaux dissous dans une solution saline et la concentration de cette dissolution, est la suivante :

Les valeurs de la tension et celles du bicarbonate corres-

pondant forment deux progressions géométriques de raisons différentes.

M. Schlöesing n'a vérifié cette relation que pour des tensions d'acide carbonique inférieures à 760 millimètres. Mais, comme la loi des deux progressions peut se déduire, comme l'a fait M. Lemoine, de la théorie générale des équilibres chimiques, il était à présumer qu'elle s'appliquerait également pour des pressions supérieures et pour d'autres carbonates que ceux de chaux et de baryte. Il y avait donc un véritable intérêt à rechercher si elle était vraie pour l'une des séries de solubilité du carbonate de magnésie données par les expérimentateurs, autant pour établir une présomption en faveur de l'exactitude des résultats obtenus que pour étendre à des pressions supérieures une loi vérifiée seulement dans des limites restreintes.

Or cette recherche m'a amené à constater que la série des solubilités, publiée par M. Ville et moi, est la seule qui satisfasse à la relation des deux progressions.

Cette relation peut être exprimée par la formule $x^m = ky$, dans laquelle x est la tension, y le bicarbonate, m et k des constantes à déterminer par les résultats des expériences. En faisant concourir à la recherche de m et k les résultats fournis par les expériences II, IV, VI et VIII, on trouve, pour m , la valeur 0,362 et, pour k , 0,0398. Appliquant à la recherche des valeurs de y pour une valeur donnée de x la formule

$$m \log x = \log k + \log y$$

avec les coefficients ainsi déterminés, on a

Expériences.	Carbonate en solution	
	trouvé.	calculé.
I	25,79	25,18
II	33,11	32,95
III	37,30	38,37
IV	43,50	44,10
V	46,20	47,00
VI	48,50	48,76
VII	51,20	52,23
VIII	56,60	55,80

La raison des divergences qui existent entre les données des divers chimistes qui ont étudié la solubilité du carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique tient à ce que la plupart des expérimentateurs ont, comme nous, employé l'hydrocarbonate de magnésie des pharmacies. Or, cet hydrocarbonate se comporte tout autrement en présence de l'eau et de l'acide carbonique que la magnésie et le carbonate neutre trihydraté.

Les expériences résumées ci-dessous donnent une idée de la vitesse de transformation de la magnésie en carbonate neutre et du temps nécessaire pour arriver à la limite de solubilité du bicarbonate de magnésie, soit que l'on opère avec de la magnésie, du carbonate neutre ou de l'hydrocarbonate. Ces expériences ont été faites dans les mêmes conditions de température, d'agitation et de pression. Les chiffres indiqués représentent la quantité d'acide sulfurique titré (normal) qu'il a fallu, au bout d'un temps T, pour neutraliser 10 centimètres cubes du liquide filtré.

Temps en heures.	Magnésie.	Carbonate neutre $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$.	Hydrocarbonate.
0, 15.	3, 5	4, 3	1, 25
0, 30.	5, 8	5, 6	2
0, 45.	6, 3	6, 25	2, 25
1	6, 4	6, 4	2, 50
1, 15.	6, 4	6, 4	3
1, 30.	6, 4	6, 4	3, 75
»	»	»	»
4	»	»	4, 3
6	»	»	4, 8
9	»	»	5

En résumé, et sans allonger ce tableau, tandis que, avec la magnésie et le carbonate neutre, on arrive à la limite de solubilité en moins de deux heures, il faut, dans les mêmes conditions, un temps beaucoup plus long lorsqu'on opère sur l'hydrocarbonate de magnésie. Bineau a mis plusieurs jours avant de dissoudre 23^{gr},5 de carbonate de magnésie par litre, et chacune de nos expériences a duré également plusieurs jours.

Or, sauf pour la solubilité sous la pression atmosphérique, M. Beckurts a fait réagir l'acide carbonique sur de l'hydrocarbonate de magnésie en suspension dans l'eau pendant dix-huit minutes seulement. Il est facile dès lors de comprendre pourquoi les chiffres trouvés par ce chimiste sont plus faibles que les nôtres.

La longue durée qu'exigent les expériences faites avec l'hydrocarbonate de magnésie explique aussi les différences souvent trop grandes qui existent entre les valeurs trouvées dans nos expériences et celles qui résultent du calcul. Il est, en effet, à peu près impossible de maintenir constantes pendant un temps si long la température et la pression, et, lorsque la quantité de carbonate dissous a augmenté, soit par une diminution de température, soit par une augmentation de pression, l'équilibre ne se rétablit que lentement et les chiffres obtenus sont trop forts.

Pour avoir des valeurs plus approchées de la solubilité, il faut donc opérer sur le carbonate neutre de magnésie. C'est ce que j'ai fait pour déterminer comment la solubilité du carbonate de magnésie varie avec la température.

On ne sait, en effet, comment varie la solubilité des carbonates métalliques dans l'eau chargée d'acide carbonique, lorsqu'on fait varier la température. J'ai cherché quelle est la marche du phénomène pour le carbonate de magnésie. L'appareil dont je me suis servi est une sphère en cuivre étamé de 10 litres de capacité, terminée, à sa partie supérieure, par un cylindre qu'on peut fermer hermétiquement à l'aide d'un couvercle métallique. Ce cylindre est muni de deux tubes à robinet. L'acide carbonique pénètre dans l'appareil par l'un de ces tubes et peut s'échapper, à la volonté de l'opérateur, par l'autre. Sous le couvercle se trouve un autre cylindre qui entre dans le premier lorsqu'on ferme l'appareil et qui force l'acide carbonique à pénétrer dans la sphère avant de s'échapper par le tube de sortie. Le couvercle est

également muni d'un tube de fer, ouvert à sa partie supérieure, fermé à sa partie inférieure, dans lequel on introduit un peu de mercure et un thermomètre. On a ainsi constamment la température de la masse. A la partie inférieure de la sphère, se trouve un robinet qui permet de prélever des prises d'essai du mélange. Enfin, la bombe est traversée par un axe muni de palettes destinées à agiter le liquide (5 à 6 litres) en présence de l'acide carbonique. Une machine motrice à gaz actionne cet agitateur et une pompe qui aspire l'acide carbonique dans un gazomètre et le comprime dans l'appareil, lorsqu'on veut opérer sous pression. Un manomètre en communication avec le gaz de la sphère indique la pression.

Les expériences dont je vais donner les résultats ont été faites avec du carbonate de magnésie cristallisé CO^2Mg , $3\text{H}^2\text{O}$.

Après une heure environ d'agitation, l'équilibre est établi (V. le tableau ci-dessus). Toutefois, j'ai prolongé les expériences au delà de ce temps, et ce n'est qu'après avoir obtenu dans le liquide filtré un titre constant pendant une heure au moins que j'ai considéré comme exact le chiffre trouvé.

Dans une première série d'expériences, j'ai déterminé les variations de la solubilité avec la pression à la température de 12° . Ces expériences avaient surtout pour but de voir dans quelles limites il y avait concordance entre les quantités résultant du calcul et celles trouvées en se servant du carbonate neutre de magnésie et en s'entourant de toutes les précautions possibles. Appliquant aux données expérimentales la formule $x^m = ky$, j'ai trouvé la constante $m = 0,370$ et la constante $k = 0,03814$.

Dans le tableau suivant se trouvent les quantités résultant de l'expérience et celles que donne le calcul. Les chiffres indiquant les quantités de carbonate de magnésie représentent les poids en grammes de carbonate de magnésie anhydre, en solution dans 1 litre d'eau à l'état de bicarbonate.

J'ai retranché de la quantité totale de carbonate en solution 0^{gr},970, qui est la quantité de carbonate neutre que dissout 1 litre d'eau exempte d'acide carbonique.

Pression de CO ² en atmosphères.	I. Quantité de CO ³ Mg		III. Différence pour 100.	IV. Quantité de CO ³ Mg, calculée, $m = 0,333$.	V. Différence pour 100.
	trouvée.	calculée $m = 0,370$.			
0,5.	20,5	20,3	— 1,0	21,5	+ 5
1	26,5	26,2	— 1,1	27,10	+ 2,2
1,5.	31,0	30,4	— 1,9	31,03	0
2	34,2	33,8	+ 1,2	34,1	— 0,3
2,5.	36,4	36,8	+ 1,1	36,7	+ 0,8
3	39,0	39,3	+ 0,8	39,08	0
4	42,8	43,7	+ 2	43,01	+ 0,5
6	50,6	50,8	+ 0,4	49,2	— 2,7

La concordance entre les chiffres calculés et les nombres trouvés paraîtra suffisante, si l'on songe que, dans de semblables expériences, il faut maintenir constantes à la fois la température et la pression, et que le dégagement d'acide carbonique dans le liquide filtré gêne l'opérateur, soit qu'il veuille peser le liquide ou en mesurer un certain volume.

Il est intéressant de remarquer que le coefficient de $m = 0,370$ se rapproche des coefficients 0,378 et 0,380 trouvés par M. Schlœsing pour les carbonates de chaux et de baryte. On peut d'ailleurs faire varier m dans de certaines limites sans que l'équation $x^m = ky$ cesse de donner des résultats suffisamment voisins des nombres trouvés. En posant $m = 0,333$, on a

$$x = k^3 y^3, \text{ d'où } y = \sqrt[3]{\frac{x}{k}}$$

c'est-à-dire que la quantité de carbonate que dissout l'acide carbonique à une même température et à des pressions différentes est proportionnelle à la racine cubique de la pression de l'acide carbonique. C'est une loi approchée du phénomène qui le représente assez bien, surtout pour les pressions supérieures à la pression atmosphérique. Dans le tableau ci-

dessus (colonne 5), j'ai donné les nombres obtenus en s'imposant pour m , 0,333 et prenant pour y la valeur qui résulte de la substitution de 0,333 à 0,370 dans la somme des équations obtenues à l'aide de chacune des expériences.

En opérant à la pression atmosphérique et faisant varier la température, on trouve que 1 litre d'eau dissout, sous forme de bicarbonate de magnésie, à

	CO-Mg.
3°,5.	35 ^{gr} ,6
12°	26 5
18°	22 1
22°	20 0
30°	15 8
40°	11 8
50°	9 5

Il n'est pas possible d'exprimer par une formule les variations de la quantité de carbonate neutre de magnésie en solution, en fonction de la température, car le coefficient de solubilité des gaz ne varie pas proportionnellement à la température. Mais il existe une relation entre les chiffres ci-dessus et les coefficients de solubilité de l'acide carbonique aux températures correspondantes. Si l'on applique aux données de l'expérience la formule

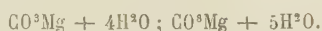
$$x^m = ky,$$

il vient pour m la valeur 0,969, c'est-à-dire une valeur voisine de l'unité. En effet, en divisant les quantités de carbonate de magnésie trouvées par le coefficient de solubilité de l'acide carbonique à la température correspondante, on obtient une constante; en moyenne, 23,4. La quantité de carbonate de magnésie que dissout 1 litre d'eau chargée d'acide carbonique à la pression atmosphérique est donc sensiblement proportionnelle au coefficient de solubilité de l'acide carbonique à la température considérée. Cette loi ne peut être vérifiée que jusqu'à la température de 22°, les coefficients de solubilité

de l'acide carbonique n'étant pas connus pour des températures supérieures. En multipliant les coefficients de solubilité de l'acide carbonique par la constante 23,4, on trouve :

	Calculé.	Trouvé.
A 3°5.	36,1	35,6
12°	25,7	26,5
18°	21,8	22,1
22°	20,3	20,0

V. — CARBONATES A QUATRE ET A CINQ MOLÉCULES D'EAU.



Marignac et Dumour ont signalé chacun l'existence d'un carbonate de magnésie ayant pour formule $\text{CO}^3\text{Mg} + 4\text{H}^2\text{O}$ qui se formerait par l'évaporation très lente d'une dissolution de bicarbonate de magnésie.

Il est toujours difficile de nier l'existence d'un corps. Toutefois, depuis 4 années il s'est passé peu de jours où je n'ai eu entre les mains des carbonates de magnésie préparés dans les conditions les plus diverses ; jamais je n'ai observé de composé intermédiaire entre les carbonates $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$.

Dans une évaporation très lente, il peut se former, suivant la température, tantôt le carbonate trihydraté, tantôt le pentahydraté, et on remarque fréquemment vers 15° à 16° que les deux carbonates se forment en même temps et subsistent l'un à côté de l'autre jusqu'à ce que la température s'élève. Il est donc possible que le corps $\text{CO}^3\text{Mg} + 4\text{H}^2\text{O}$ ne soit qu'un mélange des carbonates $\text{CO}^3\text{Mg} + 3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^3\text{Mg} + 5\text{H}^2\text{O}$. Nørgaard, qui pendant 6 ans a étudié les carbonates de magnésie, n'a pu davantage constater l'existence de ce carbonate.

Quant au carbonate à cinq molécules, il se forme au-dessous de 16° et surtout vers 0° dans toutes les circonstances dans lesquelles se forme le carbonate trihydraté au-dessus de 16°.

Seulement, tandis que le carbonate à cinq molécules d'eau se transforme en carbonate trihydraté au-dessus de 16°, jamais le trihydraté, une fois formé, ne se transforme en carbonate à cinq molécules d'eau. J'ai également observé que la solubilité dans l'eau du carbonate de magnésie à 5 molécules d'eau est sensiblement la même que celle du carbonate trihydraté.

Vu.

Le Directeur,
JACQUEMIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER.

Nancy, le 14 novembre 1885.

Le Recteur,
M. E. MOURIN.

AUTEURS ET MÉMOIRES CITÉS

- SÉNARMONT, *Ann. chim. phys.* [3] 32, 129.
H. ROSE, *Pogg.* 42, 366.
— *Pogg.* 83, 423.
MARCHAND et SCHÉRER, *J. pr. chim.* 50, 385.
NØRGAARD, *R. Danske Vid. Selsk. Skr.* [5] 2, 54.
FRITZSCHE, *Pogg.* 37, 310.
H. DEVILLE, *Ann. chim. phys.* [3] 33, 75.
BERZELIUS, *Ann. chim. phys.* 14, 370.
SOUBEIRAN, *J. pharm.* 13, 596.
JACQUELAIN, *Ann. chim. phys.* [3] 32, 195.
BINEAU, *Ann. chim. phys.* [3] 51, 301.
DAMOUR, *C. R.* 44, 561.
MARIGNAC, *J. B.* 1855, 344.
MERKEL, *Techn. J. B.* 1867, 213.
BECKURTS, *Arch. pharm.* 1882-1883.
BERTHELOT, *Mécanique chimique.*
SCHLÆSING, *C. R.* 1872.

NANCY, IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT ET C^{ie}.
